

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-157932

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月21日

C 07 C 59/135  
B 01 F 17/42  
C 07 C 43/128318-4H  
8317-4G  
7419-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全18頁)

⑭ 発明の名称 パーフルオロ脂環式メチレンオキシアルキレンカルボニルフルオリドおよびその誘導体

⑮ 特 願 昭63-271928

⑯ 出 願 昭63(1988)10月27日

優先権主張 ⑰ 1987年10月30日 ⑱ 米国(U S) ⑲ 116259

⑳ 発 明 者 リチャード マーク アメリカ合衆国 ミネソタ州 セント ポール, 3 エム  
フリン センター (番地なし)

㉑ 出 願 人 ミネソタ マイニング アメリカ合衆国 ミネソタ州セント ポール, 3 エム セ  
アンド マニユファ クチュアリング カン  
パニー

㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外 2 名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

パーフルオロ脂環式メチレンオキシアルキレン  
カルボニルフルオリドおよびその誘導体

## 2. 特許請求の範囲

- (1) (i)(a) 2個までのパーフルオロアルキレン置換基および1個のパーフルオロアルキレン置換基を有することができるパーフルオロ脂環式部分、および
- (b) パーフルオロメチレンオキシアルキレンカルボニルフルオリド基のメチレン基が環炭素に結合しているかまたは前記の部分の前記のパーフルオロアルキレン置換基に結合しており、前記のパーフルオロメチレンオキシアルキレンカルボニルフルオリドの前記のアルキレン基が、パーフルオロ(メチル)メチレン基、パーフルオロイソプロピレンオキシパーフルオロ(メチル)メチレン基または約10個までのパーフルオロイソプロピレンオキシ単位を有するポリ(パーフルオロイソ

プロピレンオキシ)パーフルオロ(メチル)メチレン基である前記のパーフルオロメチレンオキシアルキレンカルボニルフルオリド基

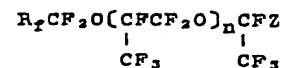
を有するパーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオリド化合物、

(ii) 該パーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオリド化合物の官能性誘導体、または

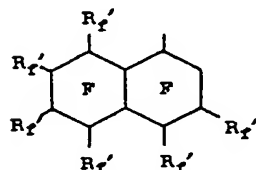
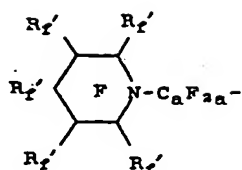
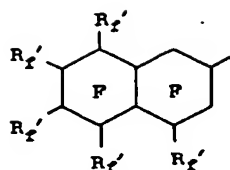
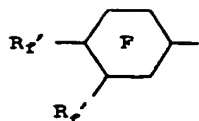
(iii) 該パーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオリド化合物の非官能性誘導体

を含むことを特徴とするパーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)組成物。

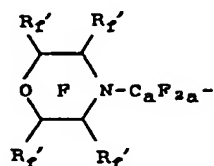
(2) 前記の化合物が、式



[式中 R<sub>2</sub> はパーフルオロ脂環式基、



または



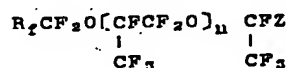
(式中、各  $R_f'$  は独立に弗素または  $R_f$  基中の 2 個より多くない  $R_f'$  基がパーフルオロアルキル基

$-\text{CONR}'R$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NCO}$ 、 $-\text{CN}$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{OCOR}_f$ 、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_2R_f$ 、 $-\text{C}_3\text{N}_3(R_f'')_2$ 、  
 $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCH}' = \text{CH}_2$  または  
 $-(\text{CH}_2)_m\text{Si}(R_f')_3$ 、

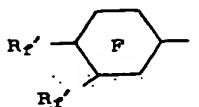
(式中、 $-X$  は  $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$  または  $-I$  である) であるそれらの官能性誘導体または非官能性誘導体である請求項 1 の組成物。

(3) 請求項 1 の前記のパーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオリドのカルボン酸アンモニウム塩誘導体を含むフルオロケミカル界面活性剤。

(4) 前記のカルボン酸アンモニウム誘導体が、式



(式中  $R_f$  は、パーフルオロ脂環式基



であることを条件として  $C_1-C_6$  直鎖または分枝鎖パーフルオロアルキル基であり、そして  $a$  は 1~6 の整数である) であり、

$n$  は 0~約 10 であり、

$Z$  は  $-\text{COF}$  であり；

$M$  はアンモニウム基または一価金属原子であり；

$v$  は  $M$  の原子価であり、かつ、1、2 または 3 であり；

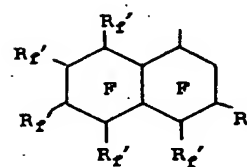
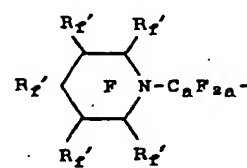
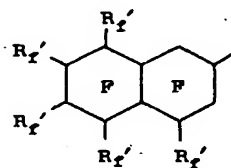
$R$  および  $R'$  の各々は、独立に、 $H$  または低級アルキル、アリールまたはそれらの組合せであり、または  $-\text{CONR}'R$  中における 2 個の  $R'$  基と共にアルキレン部分を形成し、これがアミド鹽素と共に複素環を形成することができ、

$R''$  は  $H$  または  $\text{CH}_3$  であり、

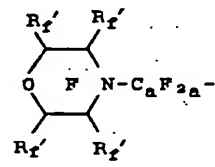
$R''$  はメトキシのような加水分解性基であり、

$R_f''$  は 1 個または複数個のヘテロ原子を含有できるフルオロ脂環式基であり、そして

$m$  は 2~11 の整数である) によつて表わされるか、または  $Z$  が  $-H$ 、 $-X$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{X}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COX}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOM}_1/v$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、



または



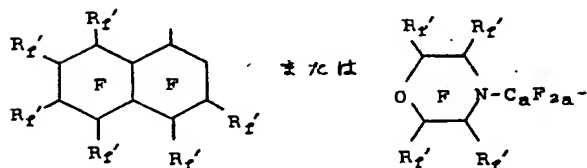
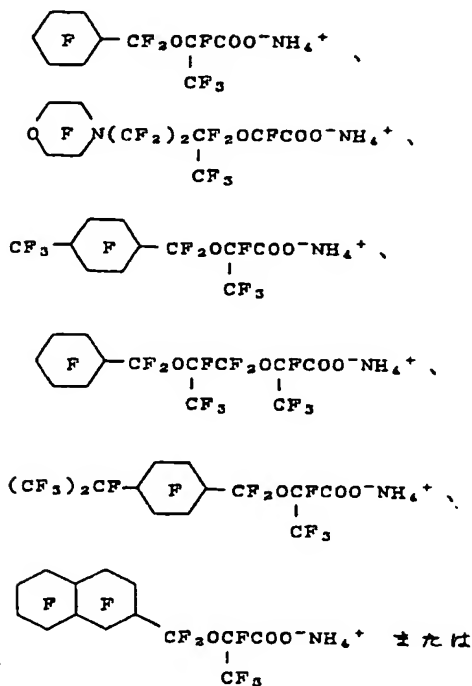
(式中、各  $R_f'$  は独立に弗素または  $R_f$  基中の 2 個より多くない  $R_f'$  基がパーフルオロアルキル基であることを条件として  $C_1-C_6$  直鎖または分枝鎖パーフルオロアルキル基であり、そして  $a$  は 1~6 の整数である) であり、

$n$  は 0~約 10 であり、そして

$Z$  は  $-\text{COO}^-\text{NH}_4^+$  である) によつて表わすこと

ができる請求項3のフルオロケミカル界面活性剤

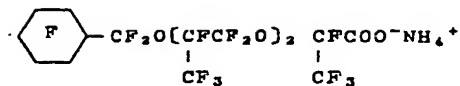
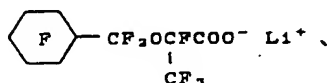
(5) 前記のアモニウム塩誘導体が、



(式中、各  $\text{R}_f'$  は独立に、弗素または  $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  の直鎖又は分枝鎖のパーフルオロアルキル基であるが  $\text{R}_f$  基中の2個以下の  $\text{R}_f'$  基が該パーフルオロアルキル基であり、 $a$  は1~6の整数である)であり、 $n$  は0~約10であり、そして

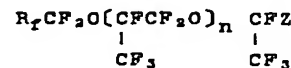
$Z$  は  $-\text{COOM}_1/\nu$  (式中、 $M$  は金属原子であり、 $\nu$  は $M$ の原子価で、1、2または3である)である]によつて表わされる化合物から成ることを特徴とするフルオロケミカル金属塩。

(7) 前記の化合物が、

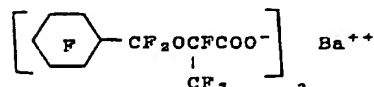
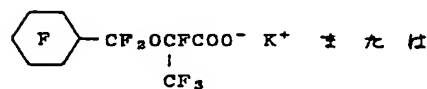
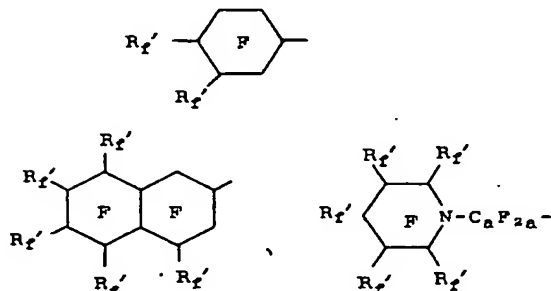


を含む請求項3のフルオロケミカル界面活性剤。

(6) 式



(式中  $\text{R}_f$  はパーフルオロ脂環式基

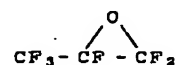


を含む請求項6のフルオロケミカル金属塩。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、パーフルオロ脂肪族エーテル-含有カルボニルフルオリド組成物およびそれらの誘導体およびその製造方法に関する。

ヘキサフルオロプロピレンオキサイド、



とパーフルオロカルボン酸フルオリドとの反応によるパーフルオロアルコキシプロピオン酸フルオリドの製法は公知である。

U.S.P. № 3,250,808 (Moore 等) には、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドとそれ自体フルオロアルカン酸フルオライドまたはフルオロアルカノンとの反応による、式

$R_2O[CF(CF_3)CF_2O]_n-CF(CF_3)COX$  および  $R_2O[CF(CF_3)CF_2O]_n-CF(CF_3)COOM$  (式中、 $R_2$  はフルオロアルキル基またはフルオロアルコキシアルキル基であり、 $n$  は 0 以上の数であり、 $X$  はアミノ基、ハロゲン基またはヒドロキシル基であり、そして  $M$  はアルキル基、金属カチオンまたはアンモニウム基である) を有するフルオロカーボンエーテルの製造が開示されている。

英国特許 № 1,529,514 (du Pont) には、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドと、一般式  $R_aR_bC=O$  (式中  $R_a$  および  $R_b$  の各々は独立に、弗素、炭素原子 1~14 個のフルオロアルキル基、炭素原子 1~14 個のスルホニル-置換フルオロアルキル基、炭素原子 1~14 個のフルオロアルコキシ基、炭素原子 2~14 個および酸素原子 1~6 個のフルオロアルコキシアルキル基、または

は弗素およびパーフルオロメチル基から成る部類の一員であり、 $m$  は 1~5 の正の整数であり、 $n$  は 0~10 の正の整数であり、 $A$  は水素および一価塩の基から成る部類の親水基である) を有する水溶性化合物である前記の分散剤が開示されている。

ある特許には、官能性パーフルオロ脂環式組成物が開示されている。U.S.P. № 2,593,737 (Diesel 等) には、式  $C_6F_{11}COOH$  および  $C_6F_{11}CF_2-COOH$  によつて表わされる環式フルオロカーボンモノカルボン酸およびそれらの官能性誘導体が開示されている。U.S.P. № 3,600,433 (Holland 等) および № 3,699,156 (Holland 等) には、一般式  $R_2'C_6F_{10}COF$ 、 $R_2'C_6F_{10}CH_2OH$  および  $C_6F_{11}CH_2OH$  の環状フルオロカーボン化合物およびそれらの官能性誘導体が開示されている。

同数の炭素および直鎖生成物の弗素化界面活性剤は、分枝鎖生成物より水性溶液中において低い表面張力を与えることは長い間受け入れられてき

炭素原子 2~14 個および酸素原子 1~6 個のスルホニル置換フルオロアルコキシアルキル基である) の弗素化カルボニル化合物との反応による一般式  $R_aR_bCF_2O[CF(CF_3)COF]_n$  の酸フルオライド含有エーテルを得る方法が開示されている。

U.S.P. № 4,035,388 (Martini) には、一般式  $R^1O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)COF$  (式中、 $R^1$  は炭素原子 1~9 個を有するパーフルオロアルキル基または  $CF_3CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_mCF_2-$  基を表わし、 $n$  は 0、1 または 2 である) のパーフルオロ- $\alpha$ -アルコキシプロピオン酸フルオライドの製造方法が開示されている。

U.S.P. № 4,118,421 (Martini) には、一般式  $R_2O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)COF$  のパーフルオロアルコキシプロピオン酸フルオライドの製造方法が開示されている。

U.S.P. № 3,271,341 (Garrison Jr) には、水性コロイド状ポリマー分散体において有用なイオン化性分散剤であり、該分散剤が一般式  $F(CF_3)_mO[CF(X)-CF_2-O]_n-CF(X)-COOA$  (式中、 $X$

た。R.E. Banks (Organofluorine Chemicals and Their Applications, Ellis Horwood Ltd. Chichester, 1979, 222~223頁) には、非常に低濃度 (<0.01%, 100 ppm) 以外では、直鎖フルオロケミカル生成物は分枝鎖フルオロケミカル生成物より低い表面張力が得られることを述べている。Marianne K. Bernett および W. A. Zisman (Surface Properties of Perfluoro Acids as Affected by Terminal Branching and Chlorine Substitution, J. Phys. Chem. **71**, 1967, 2075~2082 頁) は、完全に弗素化された直鎖アルカン酸の縮合単分子層は、同じ鎖長を有する末端が分枝している類似体より低い臨界表面張力を有することを示している。初期の研究において、E.F. Hare, E. G. Shafrin および D. A. Zisman (Properties of Films of Adsorbed Fluorinated Acids, J. Phys. Chem., **58**, 1954, 236~239 頁) は、完全弗素化直鎖アルカン酸の縮合単分子層の顕著な非湿潤性およびその得られる低

臨界面張力は密に結つた  $-\text{CF}_3$  基の表面の形成によるものと仮定している。

驚ろくべきことに、ある種の高度に分枝したフルオロケミカル生成物は、特に 500 ~ 10,000 ppm のような高濃度並びに 50 ~ 100 ppm のような低濃度で低い表面張力を有する溶液が得られることが見出された。

本発明によつて、(i)(a) 2 個までのパーフルオロアルキル置換基および 1 個のパーフルオロアルキレン置換基を有するパーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）カルボニルフルオライド化合物、および (b) パーフルオロメチレンオキシアルキレンカルボニルフルオライド基のメチレン基が環炭素原子に結合しているかまたは前記のパーフルオロ脂環式部分のパーフルオロアルキレン置換基およびパーフルオロメチレンオキシアルキレンカルボニルフルオライドのアルキレン基が、パーフルオロ（メチル）メチレン基、パーフルオロイソプロピレンオキシ（メチル）メチレン基または約 10 個までのパーフルオロイソプロピレンオキ

子を有する直鎖または分枝鎖である）、およびパーフルオロアルキレン置換基（これらパーフルオロ脂環式部分上に存在するときは、好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する）を含有する好ましくはパーフルオロシクロヘキシルまたはパーフルオロデカリン部分である。カルボニルフルオライド化合物の官能性誘導体には、例えばカルボン酸およびそれらの塩、エステル、アミド、ニトリル、アルコール、アクリレートおよびビニルエステルが含まれる。カルボニルフルオライド化合物の非官能性誘導体には、例えば水素化物、弗化物および塩化物が含まれる。

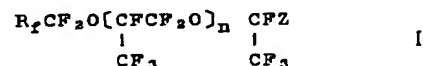
本発明のパーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）カルボニルフルオライドの誘導体は、界面活性剤、エラストマー、コーティング、潤滑剤、熱媒液、冷却液、圧媒液、気相加熱用、および繊維物質に撥油および撥水性を付与するためのこれらの処理のような種々の用途に有用性がある。本発明のカルボン酸誘導体のアンモニウム塩は、界面活性剤すなわち水性溶液の表面張力の低下用

シ単位を有するポリ（パーフルオロイソプロピレンオキシ）パーフルオロ（メチル）メチレンであるパーフルオロメチレンオキシアルキレンカルボニルフルオライド基を有するパーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）カルボニルフルオライド化合物、(ii) パーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）カルボニルフルオライド化合物の官能性誘導体または (iii) パーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）カルボニルフルオライド化合物の非官能性誘導体を含むパーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）組成物が提供される。官能性および非官能性誘導体は、パーフルオロメチレンオキシアルキレンカルボニルフルオライドのパーフルオロ脂環式部分およびパーフルオロメチレンオキシアルキレン基をそのまま有する。

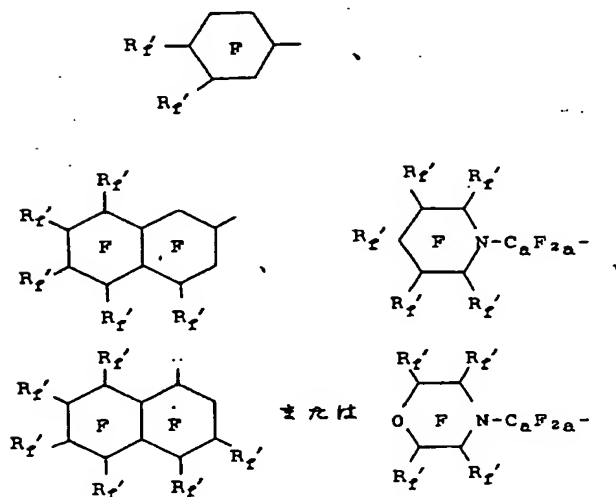
パーフルオロ脂環式部分は、好ましくは環原子として酸素または窒素ヘテロ原子または両者、パーフルオロアルキル置換基（これがパーフルオロ脂環式部分上に存在するときは 1 ~ 4 個の炭素原

として特に有用である。

これらのパーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）化合物は式



（式中、 $\text{R}_f$  はパーフルオロ脂環式基：



(式中、各  $R_f'$  は独立に弗素または  $R_f$  基中の2個より多くない  $R_f$  基がパーフルオロアルキル基であることを条件として  $C_1 \sim C_4$  直鎖または分枝鎖パーフルオロアルキル基であり、そして  $\alpha$  は1~6の整数である)であり、

$\alpha$  は0~約10、好ましくは0、1または2であり、

$Z$  は  $-\text{COF}$  であり、

$M$  はアンモニウム基または金属原子であり、

$\nu$  は  $M$  の原子価であり、1、2または3であり、

$R$  および  $R'$  の各々は、独立に、 $H$  または1~18個の炭素原子を有するような低級アルキル、6、10または12個の環素原子を有するようなアリアルまたはそれらの組合せ、すなわち、アルキルアリアルまたはアリアルアルキルであるかまたは  $-\text{CONR}'R$  中の2個の  $R$  基が共に例えば2~6個の炭素原子を有するアルキレン基を形成し、これがアミド環素原子と共に例えば  $-\text{NC}_5\text{H}_9$  または  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}-$  のような複素環を形成することができ、

上記およびいずれかの箇所の構造式において、環構造内の「 $F$ 」は環がパーフルオロ、すなわち、環炭素原子の全部が弗素原子に結合している、または  $\text{CF}_3$  または  $\text{C}_6\text{F}_9$  のような置換基と結合しているても良いパーフルオロ環を便宜上示す。

上式から分かるように、本発明の化合物は、一般に、高度に分枝している。横分枝はパーフルオロ(メチル)メチレンおよびパーフルオロイソプロピレンオキシ単位、メチルペンダント基で生ずる。ホーク状分枝は、パーフルオロ脂環式部分とパーフルオロメチレン基またはパーフルオロアルキレン置換基並びにパーフルオロアルキル置換基のいずれかとの接合部で生ずる。

$R''$  は  $-\text{H}$  または  $-\text{CH}_3$  であり、

$R'''$  はメトキシのような加水分解性基であり、

$R_f$  は1個または2~4個のような複数の、カテナリー酸素または環素原子のようなヘテロ原子を含有することができるパーフルオロアルキル、パーフルオロアルコキシアルキルのようなフルオロ脂環式基であり、該パーフルオロ脂環式基は1~21個の炭素原子、好ましくは1~4個のカテナリー炭素原子を有し、特に  $R_f''$  はパーフルオロアルキルであり、そして

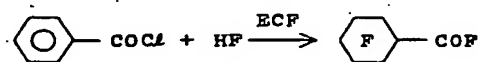
$\alpha$  は2~11の整数である)によつて表わされるか、または  $Z$  が  $-\text{H}$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_2\text{X}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COX}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOM}_1\nu$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CONR}'R$ 、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{NCO}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}_f$ 、 $-\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}_f$ 、 $-\text{C}_3\text{N}_3(\text{R}_f'')_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCOCR}'=\text{CH}_2$  または  $-(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{R}')_3$  である

(式中、 $-\text{X}$  は  $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$  である) それらの官能性誘導体または非官能性誘導体である。

本発明のパーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオリドは、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドとパーフルオロ脂環式カルボニルフルオリド先駆化合物の、触媒を使用する反応によつて製造できる。

パーフルオロ脂環式カルボニルフルオリド先駆化合物は、パーフルオロシクロヘキサンカルボニルフルオリド、パーフルオロデカリンカルボニルフルオリド、1-アザパーフルオロシクロヘキサン-1-アルカンカルボニルフルオリド、1-オキサ-4-アザシクロヘキサン-4-アルカンカルボニルフルオリドおよびこれらの化合物の環炭素  $C_1 \sim C_4$  パーフルオロアルキルモノ-およびジ-置換類似体から選ばれる。

これらの先駆カルボニルフルオリド化合物は、例えば



のように電気化学的弗素化 (ECF) によつて炭化

水系先駆物質から都合良く製造できる。電気化学的弗素化は、例えば U.S.P. No. 2,593,737 (Diesslin 等) に記載されている。六員環炭化水系先駆物質を含む電気化学的弗素化においては、少量の開環および環短縮が典型的に起こり、これによつてトリフルオロメチル-置換 5 員環副生物を生ずる。例えば上記の反応において、約 20 重量%までのパーフルオロ(メチルシクロペンタン)カルボニルフルオライドが形成する。この副生物は主体の 6 員環生成物と同じ沸点を有するので蒸留による分離は困難である。5 員環副生物の存在は、本発明の組成物に対して有害ではない。5 員環副生物は 6 員環生成物と同様にヘキサフルオロプロピレンオキサイドと反応して有用な付加物および付加物の誘導体を生成する。かように、本発明の組成物の大部分は、かような環短縮副生物を含有する。(電気化学的弗素化における環短縮は例えば、Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds R. E. Banks, Ed., Ellis Horwood

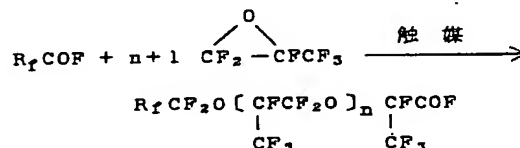
パーフルオロ脂環式カルボニルフルオライドとの反応のための好ましい触媒方法は、アルカリ金属灰化物または臭化物、好ましくは灰化カリウムまたは臭化カリウムの存在下でグリムのような極性有機溶剤中において行なわれる。反応温度は約  $-80 \sim -100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-30 \sim -60^{\circ}\text{C}$  のように広範囲に変化できる。反応時間は、一般に、反応規模によつて数分～約 50 時間であり、比較的大規模反応の場合には比較的長時間を要する。反応は一般に大気圧で行なうが、これより高い圧力も使用でき、かつ、特別の装置を必要としない。

反応を行うには、溶剤およびパーフルオロ脂環式カルボニルフルオライド先駆物質を反応容器に入れ、次いで触媒の添加に続いてパーフルオロプロピレンオキサイドを添加するか、溶剤および触媒を反応容器に投入し、カルボニルフルオライドに続いてヘキサフルオロプロピレンオキサイドを添加する。

使用する触媒の濃度は、機能的に云えば実験的に決定できる触媒量である。一般に必要な量は、

Ltd. Chichester, 1982, 第1章、19～43頁に記載されている)。

パーフルオロ脂環式カルボニルフルオライド先駆物質とヘキサフルオロプロピレンオキサイドとの触媒使用の反応は、次式



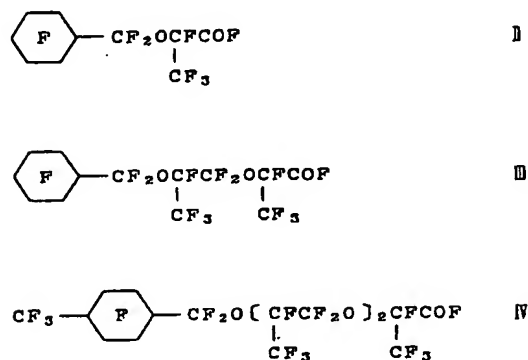
によつて略図的に記述できる。

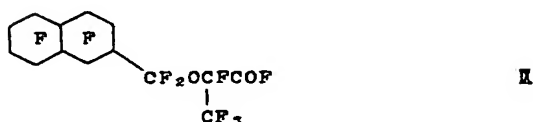
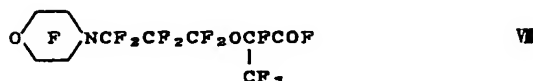
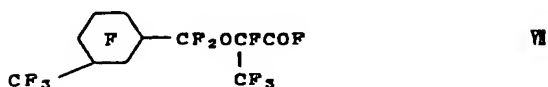
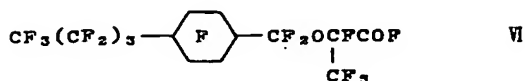
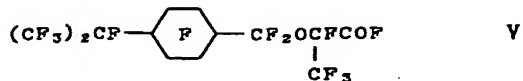
この反応において、先駆カルボニルフルオライド化合物のカルボニルフルオライド、 $-\text{COF}$  は、パーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオライド生成物のパーフルオロメチレンオキシ基、 $-\text{CF}_2\text{O}-$  に転化される。

ヘキサフルオロプロピレンオキサイドと共に使用できる各種の触媒使用法は、当業者には周知である。ヘキサフルオロプロピレンオキサイドと

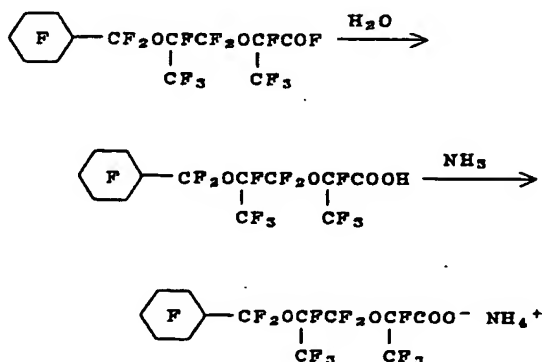
灰化カリウムが触媒のときはカルボニルフルオライドに基づいて約 12 モル%を超える必要はない。臭化カリウムを使用するときは、カルボニルフルオライドに基づいて 100 モル%までの範囲の比較的大量の触媒を使用する必要がある。

本発明の代表的パーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオライド組成物には次のものが含まれる：





コーティング、潤滑剤、熱媒液、冷却用液体、圧媒液、気相加熱用および脱油および脱水性を付与するため繊維物質の処理用としてのような各種の用途に有用である。カルボン酸誘導体のアンモニウム塩は、界面活性剤として特に有用である。例えば、アンモニウム塩の製造は、カルボニルフルオリドを加水分解して酸を形成し、次いで、酸をアンモニアで中和することによつて形成する。次の方程式は化合物Ⅲに関してのこれらの反応を示す。



本発明のパーフルオロ（脂環式パーフルオロアルキレン）カルボニルフルオリドは、多数の誘導体の製造用の有用な中間体である。これらの誘導体には、例えばカルボン酸およびそれらの塩、エステル、アミド、ニトリル、アルコール、アクリレート、およびビニルエーテルのような非官能性および官能性誘導体が含まれる。

種々の特許には、オキシアルキレンの多数の官能性誘導体、すなわち、パーフルオロポリエーテルが開示されている、例えば U.S.P. No. 3,250,808 (Moore 等) および No. 4,094,911 (Mitsch 等) を参照されたい。非官能性末端部分を有するパーフルオロポリエーテルは真空ポンプ流体として使用するために商標「KRYTOX」および「FOMBLIN」として販売されている、G. Caporiccio 等による Perfluoro polyether Fluids for Vacuum Technologies, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1982 21, 515~519 を参照されたい。

これらの誘導体は、界面活性剤、エラストマー、

本発明をさらに説明するために、次の限定されない実施例を示す。これらの実施例においては、別記しない限り量は重量である。

これらの実施例において、全生成物は本発明の組成物に完全に一致する物理的および分析的性質を有した。酸フルオリドには 3 m の 20/80 B-52 カラムを使用し、酸フルオリドをメチルエステルに転化後には 3 m の OV101 カラムを使用し、出発物質およびパーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）生成物の蒸餾分離を行い、反応生成物のガスクロマトグラフィー (GC) 分析を行つた。生成物の赤外 (IR) スペクトル分析では、5.22 μm に特徴的なカルボニルフルオリドの伸縮振動を示した。弗素の核磁気共鳴 ( $^{19}\text{F}$  NMR) 分析は、異性体の存在および元の出発酸フルオリド中に存在する非カルボニル含有不純物並びに 75~85 ppm 範囲のオーバーラップによつて時々複雑になつたが、内部  $\text{CFCl}_3$  標準より +26 ppm 低磁場域で特徴的な -COF 弗素を示した。ガスクロマトグラフィー-質量スペク

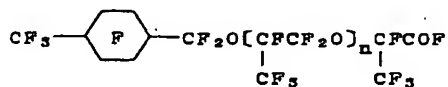


トル (GC-MB) 分析も場合によつては実施した。収率はヘキサフルオロプロピレンオキサイドから誘導されたものでない物質に対して補正した GC 面積率に基づいた。

### 实施例 1

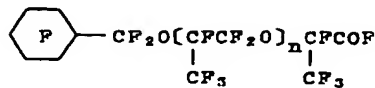
真空乾燥させた沃化カリウム (5.0 g、0.03 モル、Fischer、ACS 認証) を 50 g の乾燥 (ナトリウムベンゾフェノンケチルからの蒸留によつてジグリム、 $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ 、(Aldrich Chemical 社、99%) を含有する、Dry Ice<sup>TM</sup> - アセトンコンデenser、オーバーヘッドかく拌機およびガス入口を備えた 250 ml の三つ口丸底フラスコに添加した。このかく拌混合物に、パーフルオロシクロヘキサノールカルボニルフルオリド、 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COF}$  (85% 純度のもの 100 g、0.26 モル) を全部一度に添加した。0℃で1時間かく拌後、ヘキサフルオロプロピレンオキサイド (80% 純度のもの 56 g、0.26 モル) を 45 分間でガス入口を通して添加した。2 時間かく拌後、得られた下部のフルオロケミカル相 (143 g) を分離した。

の三つ口丸底フラスコ中に含まれているナトリウム／ベンゾフェノンケテルから蒸留した乾燥ジグリム（81g）に添加した。このかく拌混合物にパーフルオロ（4-メチルシクロヘキサン）カルボニルフルオライド（82%純度のも163.5g、0.355モル）を添加し、そして、混合物を20分間で0℃に冷却した。ヘキサフルオロプロピレンオキシド（65.4g、0.394モル）を1時間で添加し、反応混合物を2時間かく拌して、室温まで暖まつた。得られた下部のパーフルオロケミカル相を分離した（207g）。フルオロケミカル相のGCおよびIR並びにメチルエステル法のGC-MSの分析では、この相が59%のパーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）カルボニルフルオライド化合物、



およびその異性体を含むし、出発カルボニルフル

フルオロケミカル相の GC、IR および <sup>19</sup>F NMR による分析では、この相が 76% の パーフルオロ脂肪族エーテル含有カルボニルフルオリド生成物、



およびその異性体含有し、パーフルオロシクロヘキサカルボニルフルオリドに基づく57%収率に対して生成物分布は、 $n=0:45\%$ 、 $n=1:38\%$ および $n\geq 2:17\%$ であり、20%の未反応出発酸フルオリド；および4%のヘキサフルオロプロピレンオキサイドオリゴマー、 $C_5F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_pCF(CF_3)COF$ （式中、 $p$ は0-2である）が示された。

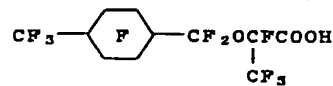
## 实施例 2

沃化カリウム（7.06g、0.042モル）を、  
 Dry-ICE<sup>TM</sup>-アセトンコンデンサー、オーパー  
 ヘッドかく拌機およびガス入口を備えた250ml

オライドに基づいて55%の収率における生成物分布は  $n = 0 : 51\%$ 、 $n = 1 : 41\%$ 、および  $n = 2 : 8\%$  であることが示された。

### 实施例 3

実施例 2 の生成物を蒸留し、そして沸点  $60 - 68^{\circ}\text{C} / 30 \text{ torr}$  の留分を集めた。メチルエステルの GC 分析では、この留分が  $\alpha - 0$  の生成物 95% を含有することが示された。この留分 (10 g) を 20 ml の水と 2 時間かく拌して加水分解し、次いで得られた下部のフルオロケミカル相を Freon<sup>TM</sup> 113 中に取上げて分離し、水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、そして蒸留して 7.84 g の収量で透明、粘稠な酸 (沸点:  $82 - 84^{\circ}\text{C} / 0.1 \text{ torr}$ )、

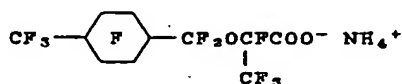


およびその異性体を得た。生成物の I R スペクトルは、 $3.2 \mu$  で広い  $\sim 0.8$  伸縮振動および  $5.65 \mu$

で非常に強いカルボニル伸縮振動を示し、前記の酸生成物と一致した。

#### 実施例 4

実施例3の酸生成物の一部(7.7g)を、コンデンサーおよび溶液の表面下に達するガス入口管を備えた100mlの三口丸底フラスコ中の60mlのFreon<sup>TM</sup> 113中に溶解させた。無水アンモニアを、IR分析で出発物質の酸の5.65μのカルボニル伸縮振動の存在をもはや示さなくなり、かつ、アンモニウム塩の6.0μでのバンドの存在を示すまで溶液に通した。溶剤を蒸発させ、得られた白色固体、



およびその異性体を単離した。このアンモニウム塩は溶融せず、205-210℃で加熱したとき、アンモニアを発生して分解した。

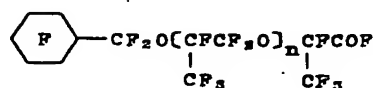
#### 実施例 5

は、-CH<sub>3</sub>伸縮振動の3.3μでの鋭い弱いバンド、および5.52μでの強いカルボニル伸縮振動を示した。この構造は予想されるメチルエステルの親イオンを示すGC-MSによつてさらに確認された。

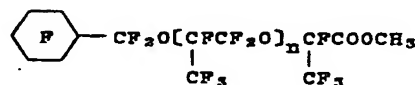
#### 実施例 6

実施例5のエステル(11.5g)を、5mlのFreon<sup>TM</sup> 113を含有する70mlのメタノール中に溶解させた。無水アンモニアを溶液がわずかに塩基性になるまで溶液を通過させた。得られた溶液を室温(約22℃)で一晩かく拌した。エステルとアンモニアとの反応を完結させるために、混合物にアンモニアを通して溶液を還流するまで加熱した。還流条件下ではエステルは迅速に反応した。反応混合物を水中に注ぎ、追加のFreon<sup>TM</sup> 113で取り上げ、水で洗浄し、得られた下部のフルオロケミカル相を分離し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、溶剤を除去して9.2gの白色、ロウ状固体(融点:55-59℃)、

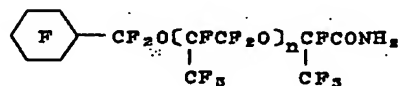
実施例1と同様に、パーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオライド、



およびその異性体を製造した：生成物分布はメチルエステルのGC分析によつてn=0:94%およびn=1:6%であつた。この生成物(15g、0.03モル)をメタノール中の30%BF<sub>3</sub>の溶液50gに添加し、室温で1時間かく拌した。得られた下部のフルオロケミカル相を分離し、飽和塩化ナトリウム水性溶液で2回洗浄し、13.6g(89%)のメチルエステル、



およびその異性体を得た：生成物分布はn=0:95%およびn=1:5%であつた。IR分析で

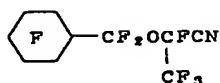


およびその異性体を得た、生成物分布はn=0:95%およびn=1:5%であつた。IR分析では2.86および3.1μで-NH伸縮振動の二重線並びに5.82μでカルボニル伸縮振動を示した。GC-MSによつて予想された親イオンを示すアミド構造を示した。

#### 実施例 7

実施例6のアミド(9.2g)を、100mlの丸底フラスコ中に入れ、そして五酸化燐(20g)を添加し、混合物が均質になるまでかく拌した。フラスコに短絡蒸留ヘッドを取付け、フラスコを油浴中に入れた。油浴を徐々に195℃まで加熱し、同温度に150分間保持した。この時間の間少量の液体が留出し、フラスコ中において液体の還流が観察された。この時間の終りて、蒸留ヘッドを水アスピレーターに接続し、真空を適用して、

フラスコ中に残留する液体をフラッシュ蒸留して  
収量 8.4 g の透明液体ニトリル、

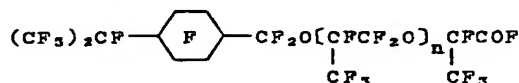


およびその異性体を得た。IR 分析では出発物質  
の  $3.0\ \mu$  以上のアミドバンドおよび  $5.82\ \mu$  のカル  
ボニルバンドの不存在および鋭い、弱いバンド  
として  $4.37\ \mu$  でニトリルの伸縮振動の存在が示  
された。GC-MS によつてニトリル構造を確認  
し、かつ、各種のオリゴマーおよび環短縮生成物  
の相当する親イオンが示された。

#### 実施例 8

沃化カリウム (3.56 g、0.021 モル) を、  
Dry-ICE<sup>TM</sup> - アセトンコンデンサー、オーパー  
ヘッドかく拌機およびガス入口を備えた 250 ml  
の三口丸底フラスコ中に含まれる乾燥ジグリム  
(94 g) に添加した。このかく拌混合物に、パー  
フルオロ (4-イソプロピルシクロヘキサン)

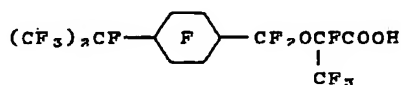
カルボニルフルオライド (58% 純度のもの 147  
g、0.179 モル) を添加した。反応混合物を約  
25 分間で  $0^\circ$  に冷却した。30 分間でヘキサフ  
ルオロプロピレンオキサイド (32.7 g、0.197  
モル) を徐々に添加した。得られた混合物を 4 時  
間かく拌し、次いで、室温まで暖めさせた。得  
られた下部のフルオロケミカル相 (166 g) を  
分離し、パーフルオロ (脂環式メチレンオキシア  
ルキレン) カルボニルフルオライド化合物 (26  
%)、



およびその異性体を得た。メチルエステルの GC  
分析によつて測定した生成物分布は、 $n = 0$  :  
81% および  $n = 1$  : 19% であり、出発物質の  
カルボニルフルオライドに基づく収率は 35% で  
あつた。予想されるメチルエステルの親イオンを  
示した GC-MS によつて構造をさらに確認した。

#### 実施例 9

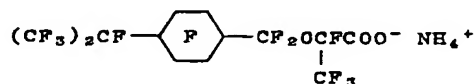
実施例 8 の生成物を蒸留し、沸点  $68 - 86^\circ\text{C}$   
/  $15\ \text{torr}$  の留分を集めた。 $n = 0$  : 93%、  
 $n = 1$  : 7% の分布を有するこの留分の一部  
(15 g) を 30 ml の水に添加し、実施例 3 のよ  
うに加水分解した。この加水分解生成物を蒸留し  
酸性生成物 (6.7 g、沸点  $87^\circ\text{C}$  /  $0.5\ \text{torr}$ )、



およびその異性体を得た。IR 分析では  $3.1\ \mu$  に  
中心を有する広い -OH 伸縮振動および  $5.64\ \mu$  で  
の假カルボニルの伸縮振動を示した。

#### 実施例 10

実施例 9 の酸生成物 (6.2 g) を 50 ml の  
Freon<sup>TM</sup> 113 中に溶解させ、そして、溶液が  
pH 紙に対してちょうど塩基性になるまで得られた  
溶液に無水アンモニアを通した。溶剤を蒸発させ  
てうすい黄色固体生成物 (5.54 g)、

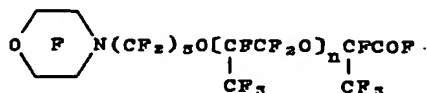


およびその異性体を得た。IR 分析では、 $6.0\ \mu$   
での広いカルボニルバンドおよび  $3.2\ \mu$  での強く  
かつ広いアンモニウイオンのバンドを示した。融  
点は、分解およびアンモニアの発生を伴つて  $187$   
-  $202^\circ\text{C}$  であつた。

#### 実施例 11

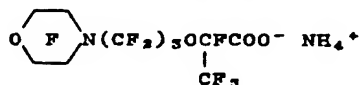
実施例 1 の方法を使用して、臭化カリウム  
(2.59 g、0.022 モル)、ジグリム (100  
g) およびパーフルオロ (モルホリノプロピオニ  
ル) フルオライド (68% の純度のもの 100 g、  
0.18 モル) を混合し、 $25^\circ\text{C}$  で 1 時間かく拌し  
た。反応混合物を  $0^\circ\text{C}$  に冷却し、そして 30 分間  
でヘキサフルオロプロピレンオキサイド (80%  
の純度のもの 40 g、0.19 モル) を添加した。  
添加終了後 4 時間かく拌した後、反応混合物を 2  
時間で約  $25^\circ\text{C}$  に暖めさせた。得られた下部のフ

ルオロケミカル相からパーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレンカルボニルフルオライド化合物（52%）

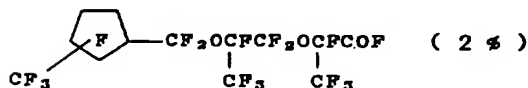
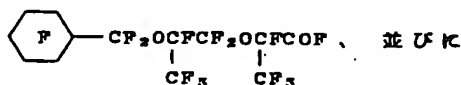
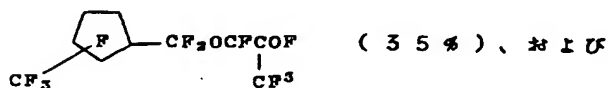


を得た、メチルエステルのGCによる測定による生成物分布は  $n = 0 : 79\%$ 、 $n = 1 : 12\%$  および  $n = 2 : 9\%$  であり、そして、出発物質カルボニルフルオライドに基づいて60%の収率であった。

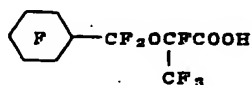
この生成物を蒸留し、そして、実施例3のように加水分解し、次いで実施例4のようにアンモニアと反応させ、かつ、乾燥させて固体生成物、



を得た。この生成物の融点は、分解およびアンモ



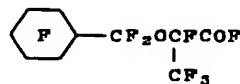
を得た。この留分（538g）を500mlの水と共にかく拌することによって加水分解した。30分後に得られたフルオロケミカル相を分離し、100gの96%濃硫酸で洗浄した。次いでこの相を78-86℃のヘッド温度、0.05 torr で蒸留し、456gの透明液体酸生成物、



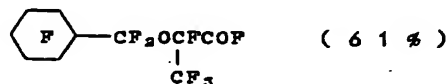
ニアの発生を伴い164-175℃であつた。酸フルオライドとジアザメタンとの反応によつて製造した相当するメチルエステルのGC-MSによつて構造をさらに確認した。

#### 実施例 1 2

実施例1と同様な方法を使用して、パーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）カルボニルフルオライドを製造し、



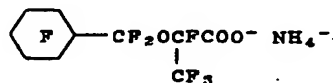
およびその異性体を得た。この生成物を蒸流スプリッターを有する三枚構成Snyderカラムを通して蒸留した。この留分を大気圧で124-160℃で蒸留し、メチルエステルのGCによつて測定し、



およびその異性体を得た。IRおよびGC-MSによつてこの生成物を確認した。

#### 実施例 1 3

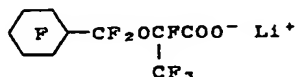
実施例12の生成物（444g）を600gのFreon<sup>TM</sup>に溶解させ、そして、ガス入口および-78℃コンデンサーを備えているフラスコに入れた。湿pH紙で試験して塩基性になるまで合計26gの気体アンモニアを添加した、この時点で反応混合物は非常に粘稠であつた。フラスコ内容物をガラス皿に注ぎ、室温で一晩乾燥させ、次いで70℃でさらに8時間乾燥させた。アンモニア塩（400g、白色固体）、



およびそのパーフルオロメチルシクロペンタリル異性体を単離した。<sup>19</sup>F NMRおよびIR分析はこの生成物と一致した。

#### 実施例 1 4

実施例12と同様な方法で製造した酸生成物(20g)を丸底フラスコに添加した。水酸化リチウム(1.1g)を80mlの水に溶解させた。水酸化リチウムのこの溶液を~~溶液を~~試験して塩基性になるまでフラスコに添加した。この反応混合物を結晶化用皿に注ぎ、90℃で一晩乾燥させた。リチウム塩(19.4g、白色固体)、



および異性体を単離した。IR分析はこの生成物に一致した。

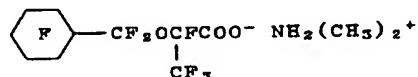
#### 実施例 15

実施例12と同様な方法を使用して製造した酸生成物(20g)を丸底フラスコに入れた。水酸化カリウム(2.8g)を80mlの水に溶解させた。この水酸化カリウムの溶液を、溶液を試験して塩基性になるまでフラスコに添加した。反応混合物を結晶化用皿に注ぎ、そして、93℃で一晩乾燥

およびその異性体を単離した。IR分析はこの生成物と一致した。

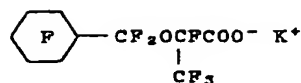
#### 実施例 17

実施例12と同様な方法を使用して製造した酸生成物(10g)を丸底フラスコに入れた。溶液を試験して塩基性になるまでジメチルアミン(40%水性、3.0g)をフラスコに添加した。反応混合物を結晶化用皿に注ぎ、75℃で一晩乾燥させた。アミン塩(10.8g、白色固体)、



およびその異性体を単離した。IR分析はこの生成物と一致した。

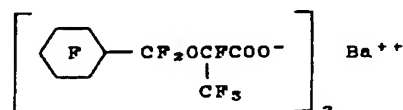
させた。カリウム塩(20.9g、白色固体)、



およびその異性体を単離した。IR分析はこの生成物と一致した。

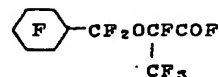
#### 実施例 16

実施例12と同様な方法を使用して製造した酸生成物(10g)を丸底フラスコに添加した。水酸化バリウム(3.5g)を80mlの水に溶解させた。溶液を試験して塩基性になるまでこの水酸化バリウム溶液をフラスコに添加した。反応混合物を結晶化用皿に注ぎ、93℃で一晩乾燥させた。バリウム塩(11.3g、白色固体)、

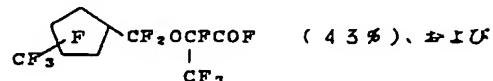
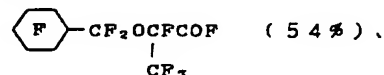


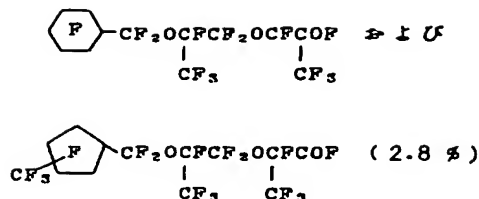
#### 実施例 18

実施例1と同じ方法を使用してパーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオリド、



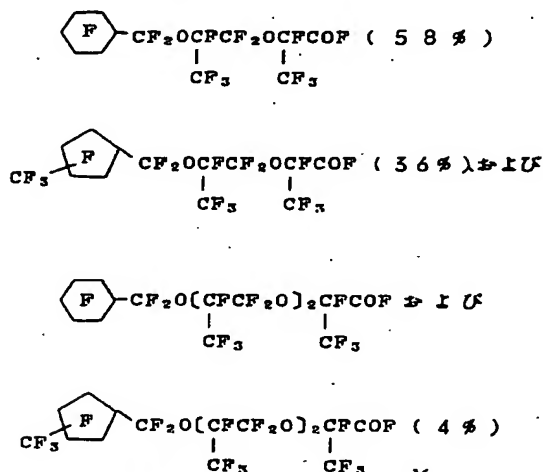
およびその異性体を製造した。この生成物を選流スプリッターを有する三板構成 Snyder カラムを通して蒸留した。主要生成物留分は100 torr 75-89℃で留出した。酸フルオリドのGC分析ではこの物質が、





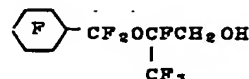
並びに0.2%のヘキサフルオロプロピレンオキサイドテトラマーであることを示した。この酸フルオライド(50g)を、3.8gの硼水素化ナトリウム、100gのFreon<sup>TM</sup> 113、および10gのテトラグリムを含有するフラスコに1.5時間の間に添加した。反応混合物を40~50℃で3時間加熱し、次いで室温まで冷却して50mlの水に注いだ。得られた反応混合物を5gの濃硫酸の添加によつてpH3に酸性化し、そして得られた下部のフルオロケミカル相を抜取つた。この下部のフルオロケミカル相を、1gの塩化ナトリウムを溶解させた50mlの水で洗浄した。このフルオロケミカル相をフラスコ温度が105℃になるまで大気圧でストリップした。得られた残留物を還流ス

る分析では、この物質が



並びに2%のヘキサフルオロプロピレンオキサイドテトラマーであることが示された。この蒸留フラスコ残留物(183g)にかく拌しながら124mlの水を添加して相当する酸に加水分解した。30分後に得られた下部のフルオロケミカル相を分離し、0.3 torr、105~120℃のヘッド温度で蒸留し、透明の濃い液体酸生成物、

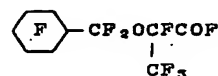
プリンターを有する三板構成 Synder カラムを通し45 torrで蒸留した。得られた透明液体アルコール(3.2g)、



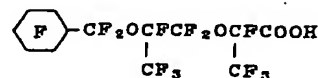
およびその異性体を4.5 torr、92-110℃の温度で蒸留した。<sup>19</sup>F NMR および IRはこの生成物と一致した。

#### 実施例 19

実施例1と同様な方法を使用してパーフルオロ(脂環式メチレンオキシアルキレン)カルボニルフルオライド、



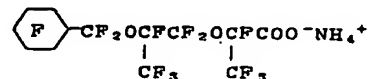
およびその異性体を製造し、これを蒸留ヘッド温度が160℃に、かつ蒸留フラスコ中の残留物の温度が180℃に達するまで蒸留した。蒸留フラスコ中の残留物を酸フルオライドとしてGCによ



およびその異性体を得た。IR分析はこの生成物と一致した。

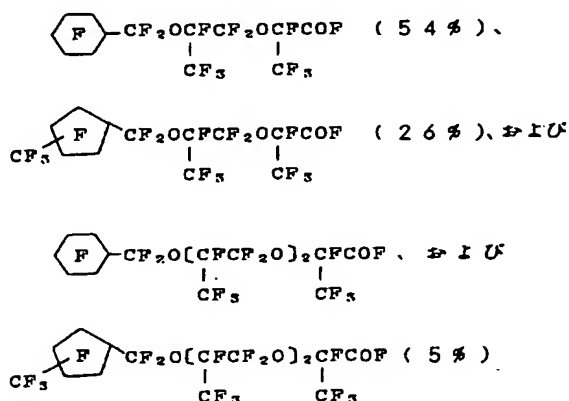
#### 実施例 20

実施例19の酸生成物(96g)を、200gのFreon<sup>TM</sup> 113に溶解させ、ガス入口管および-78℃コンデンサーを備えたフラスコ中に入れた。溶液を湿潤pH紙で試験して塩基性になるまで溶液に気体アンモニア(3g)を通した、この時点で反応混合物は非常に粘稠になつた。フラスコ内容物をガラス皿に注ぎ、室温で一晩、次いで70℃で8時間乾燥させた。白色固体アンモニウム塩(88g)、



およびそのパーフルオロメチルシクロペンチル異性体を単離した。<sup>19</sup>F NMR および IRはこの生成

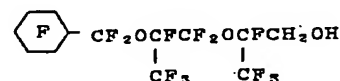
ヘキサフルオロプロピレンオキシドを、2:1のモル比でパーフルオロシクロヘキサンカルボニルフルオリドと反応させた。この生成物を還流スプリッターを有する三板構成 Snyder カラムを通して分別蒸留した。主要生成物留分は40 torr、93~114℃で留出した。酸フルオリドのGC分析によつてこの物質が、



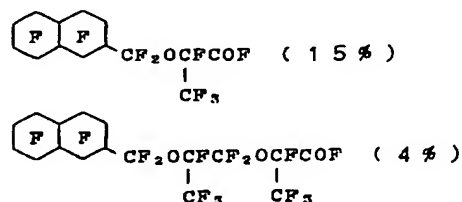
および 1.0 torr で留出した。IR および GC-MS 分析はこの生成物と一致した。

実施例 2 に記載のように、沃化カリウム (2.4 g、0.014 モル)、およびテトラグリム (40 g、100~190 ppm の水) を混合した。パーフルオロデカリンカルボニルフルオリド (54 % 純度のもの 109 g、0.12 モル) を添加し、混合物を室温で 30 分間かく拌した。反応混合物を 5 分間で 0℃ に冷却した。ヘキサフルオロプロピレンオキサイド (25 g、0.15 モル) を 1 時間で添加し、反応混合物を 45 分間かく拌し、次いで一晩かく拌しながら室温まで暖まらせた。得られた下部のフルオロケミカル相 (127 g) を分離した。メタルエステルの GC 分析によつて反応混合物が低沸点不活性物質 (53 %)、未反応パーフルオロデカリンカルボニルフルオリド (28 %)、

並びに4名のヘキサフルオロプロピレンオキシサイドテトラマーであることが示された。この留分を30分間で6.3gの過水素化ナトリウムおよび100gのアセトニトリルを含有するフラスコに添加することによつてその二価アルコールに転化させた。反応混合物を70~80℃で3時間加熱し、次いで室温にまで冷却し、そして100mlの水に注いだ。反応混合物に8gの濃硫酸を添加することによつてpH3に酸性化し、得られた下部のフルオロケミカル相を抜取つた。この相を、1gの塩化ナトリウムを溶解させてある50mlの水で洗浄し、ポット温度が96℃に達するまで大気圧でストリップした。得られた残留物を、逆流スプリッターを有する三板構成 Snyder カラムを通して1.0 torrで蒸留した。わずかに黄色の液体アルコール生成物(74g)

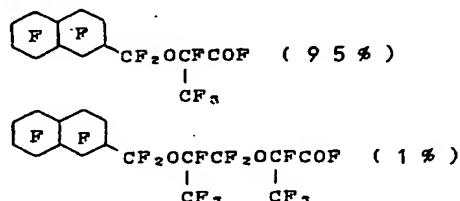


およびその異性体が82~120℃のヘッド温度

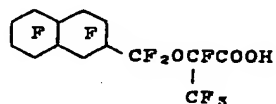


まよびその異性体の含有を示し、出発物質の酸フルオリドに基づく収率は29%であつた。この生成物の同定は、メチルエステルのGC-MSによつて確認した。

実施例 22 の生成物を蒸留し、そして 52 ~ 67 °C のヘッド温度および 1.0 torr で留出する留分を集めた。GC 分析により、この生成物が、



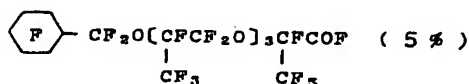
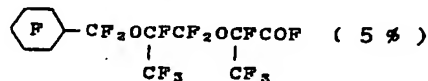
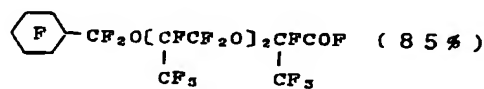
およびその異性体の含有が示された。この留分 (9.6 g) を 10 ml の水と共にポリエチレンビンに入れ、5 分間振とうして加水分解させた。得られた下部のフルオロケミカル相を採取し、0.1 torr で蒸留した。透明な液体酸生成物 (6.7 g)



およびその異性体が、99~109℃、0.1 torr で留出した。IR 分析はこの生成物および異性体に一致した。この生成物のジブタメタンによる誘導体化によつてメチルエステルが得られ、GC-MS により分子量 668 の主要ピークが示された。

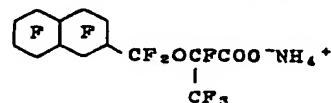
#### 実施例 2 4

実施例 2 3 の酸生成物の一部 (5.6 g) を結晶化用皿に注いだ。水酸化アンモニウム (30% NH<sub>3</sub>, 3.2 g) をこの酸上に滴下し、皿の上部に時計皿を置き、皿を前後に 5 分間 90° 回転させた。反応混合物を 15 分間静置し、反応混合物の pH が塩基性になったことが判明した。反応混合物



およびそれらのパーフルオロメチルシクロペンチル異性体であることを示した。このカルボニルフルオリド留分 (53.6 g) に、かく拌しながら 50 ml の水を添加して加水分解させた。30 分後に 50 g の Freon<sup>TM</sup> 113 を添加し、そして得られた下部のフルオロケミカル相を取出した。このフルオロケミカル相を、Freon<sup>TM</sup> が除去されるまで回転エバポレーター上でストリップし、次いで 0.1 torr 真空で蒸留した。得られた透明濃厚液体生成物 (40.7 g)、

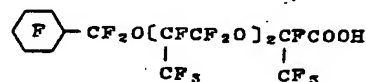
をへらではげしくかく拌し、70℃で一晩乾燥させた。このフルオロケミカル相を回転エバポレーター上で、Freon<sup>TM</sup> が除去されるまでストリップし、次いで残留物を 0.1 torr の真空で蒸留した。得られた透明、濃厚な液体酸生成物 (40.7 g)、



およびその異性体を単離した。IR 分析はこの生成物と一致した。

#### 実施例 2 5

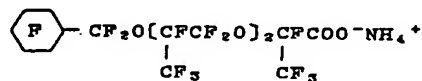
ヘキサフルオロプロピレンオキシドを 2:1 のモル比でパーフルオロシクロヘキサノカルボニルフルオリドと反応させた。得られた酸フルオリド生成物を 22~56 torr で分別蒸留した。主要生成物留分 (2:1 付加物) は 57~63℃、30~35 torr で留出した。関心ある生成物留分 (3:1 付加物) は 64~82℃、22~25 torr で留出した。GC 分析ではこの留分の生成物分布が:



およびその異性体は 100~104℃のヘッド温度および 0.1 torr で留出した。ジブタメタンで誘導体化後の蒸留物質の GC-MS はこの酸生成物と一致した。

#### 実施例 2 6

実施例 2 5 の酸生成物の一部 (39.0 g) を 100 g の Freon<sup>TM</sup> 113 に溶解させ、水酸化アンモニウム (30% NH<sub>3</sub>, 3.0 g) を滴下添加して pH 6 の溶液を得た。反応混合物を結晶化用皿に注ぎ、60℃で一晩乾燥させた。白色、ワックス状アンモニウム塩 (40 g)、

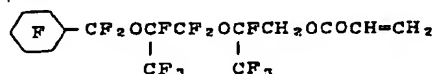


およびその異性体を単離した。<sup>19</sup>F NMR 分析はこの付加物と一致した。

#### 実施例 2 7



実施例 21 のアルコールの一部 (50g) を、100g の Freon<sup>TM</sup> 113 に溶解させ、オーバヘッドかく拌機、温度計、添加漏斗および還流コンデンサーを備えた丸底フラスコに入れた。反応フラスコにトリエチルアミン (9.5g) および少量 (5g) のハイドロキノンのモノエチルエーテルを添加した。反応温度を 40℃ 以下に維持しつつ、アクロイルクロライド (8.5g) をかく拌しながら徐々に添加した。アクロイルクロライドの添加完結後 30 分間反応混合物をかく拌した。水酸化カリウム (3g 水性の 200ml) を添加し、得られた反応混合物の下相を分離し、塩酸 (5g 水性の 100ml) で洗浄し、次いで蒸留水 (100ml) で洗浄した。Freon<sup>TM</sup> 113 を回転エバポレーター上でアスピレーター圧力で除去し、そして残留物を 89~98℃、および 0.3 torr で蒸留し、透明、液体アクリレートエステル (38.7g)、



およびそのパーフルオロメチルシクロペンチル異性体を得た。IR および GC-MS 分析はこの生成物と一致した。

#### 実施例 28~35 および比較例 C1~C5

実施例 28~35 においては、実施例 4、10、11、13、24 および 26 の方法によつて製造した本発明のパーフルオロ (脂環式メチレンオキシパーフルオロアルキレン) カルボキシレートアンモニウム塩を、du Nouy 界面張力計を使用して各種の濃度で水性表面張力を測定することによつて界面活性剤として評価した。比較例 C1~C5 においては、パーフルオロアルカンおよびパーフルオロ- $\alpha$ -アルコキシプロピオンカルボン酸アンモニウム塩を同様に界面活性剤として試験した。この結果を第 I 表に示す、表中の「試験生成物」は主として所望反応生成物であるが前記したようにその異性体も存在する。

第 I 表

実施例	試験生成物	表面張力 (dynes/cm)					
		50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm	5000 ppm	10,000 ppm
C1	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	66.4	63.7	55.6	49.8	33.3	24.9
C2	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	68.1	65.0	54.7	46.1	29.6	19.8
28	$\text{F} - \text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	52.9	47.3	32.0	25.6	17.7	20.5
C3	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	53.8	49.1	36.4	28.5	17.7	17.5
C4	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	56.3	49.3	33.4	28.3	16.3	16.3
29	$\text{F} - \text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	41.7	37.5	25.3	18.7	18.7	18.5
30	$\text{CF}_3 - \text{F} - \text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	46.9	40.7	27.8	19.5	17.6	18.0
31	$\text{F} - \text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ (75%) および $\text{F} - \text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ (25%)	37.4	32.6	20.4	18.3	18.1	18.0
C5	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	33.0	33.1	20.7	17.2	14.2	14.7
32	$\text{F} - \text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	28.1	24.0	19.9	20.1	18.5	18.4
33	$(\text{CF}_3)_2\text{CF} - \text{F} - \text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	33.4	25.4	18.2	16.2	17.8	17.1
34	$\text{F} - \text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	26.2	23.8	17.9	17.9	18.4	18.6
34	$\text{F} - \text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	19.7	19.1	18.6	18.5	18.3	18.4

第 I 表のデータから判るように、本発明のパーフルオロ（脂環式メチレンオキシアルキレン）カルボン酸アンモニウム塩は、パーフルオロ- $\alpha$ -アルコキシプロピオン酸アンモニウム塩またはパーフルオロアルカンカルボン酸アンモニウム塩よりはるかに高度に分枝しているにも拘らず同炭素原子数のパーフルオロ- $\alpha$ -アルコキシプロピオン酸またはパーフルオロアルカン酸のアンモニウム塩と同じすぐれた界面活性剤としての性質を示す。

当業者には本発明の範囲および精神から逸脱することなく本発明の各種の変法および改良方法が明らかになるであろう、かつ、本発明は本明細書に説明の目的で示した事項には拘束されない。

代理人 浅 村 皓

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 43/13		7419-4H
69/63		6917-4H
93/04		7457-4H
103/127		8519-4H
103/167		8519-4H
119/042	B-7327-4H	
121/34	Z-7327-4H	
143/68	A-7188-4H	
C 07 D 211/38		7242-4C
265/30		7624-4C
C 07 F 7/12		D-8018-4H

⑦発 明 者 バトリシア マリー アメリカ合衆国 ミネソタ州 セント ポール, 3 エム  
サブ センター (番地なし)